Über die 2-Phenylpyrimidin-6 carbonsäure und einige Derivate derselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität zu Rostock

vorgelegt von

Ludwig Zumbusch
aus Dortmund.

Rostock
H. Winterberg's Buchdruckerei
1904.

Referent: Herr Prof. Dr. A. Michaelis.

Meinen lieben Eltern

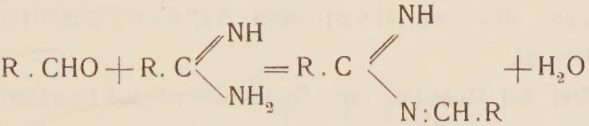
in Dankbarkeit gewidmet!

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552724_0061

Einleitung.

Vor einer Reihe von Jahren hat Pinner[1] die Einwirkung einiger Aldehyde auf Benzamidin studiert. Er erkannte, dass die Reaktionen nicht wie anzunehmen war, analog, sondern ganz verschiedenartig verliefen. Während er bei der stark basischen Natur der Amidine eine leicht und glatt verlaufende Reaktion im Sinne der Gleichung:



erwartete, entstanden infolge sekundärer Reaktionen meist andere Verbindungen.

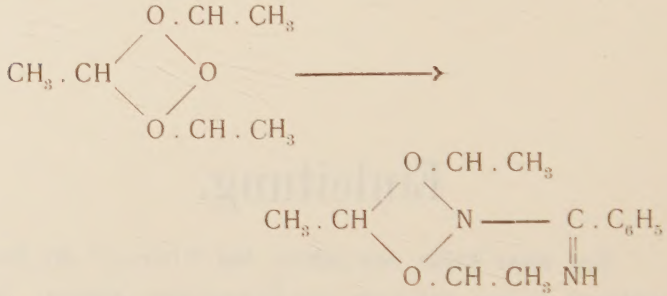
Bei Einwirkung von Acetaldehyd auf freies Benzamidin erhielt er eine gelbe amorphe Masse, die durch Zusammentreten von je einem Molekül Benzamidin und Paraldehyd unter Abspaltung von Wasser entstanden war:

$$C_7H_8N_2 + C_6H_{12}O_3 = C_{13}H_{18}N_2O_2 + H_2O$$

Der Aldehyd geht bei dieser Reaktion zunächst in den trimolekularen Zustand über, und der entstandene

[1]) Pinner, die Imidoäther, S. 176.

Paraldehyd vereinigt sich mit dem Amidin unter Wasserabspaltung, sodass der Verbindung folgende Konstitution zukommt:

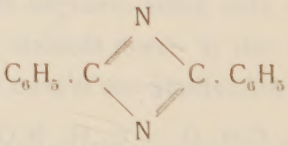


Formaldehyd wirkt dagegen in andrer Weise ein. Das dabei entstehende Produkt konnte Pinner wegen seiner zähen Beschaffenheit nicht rein gewinnen. Es wurde fast nur Methylendibenzamid

$$C_6H_5 . CO . NH . CH_2 . NH . CO . C_6H_5$$

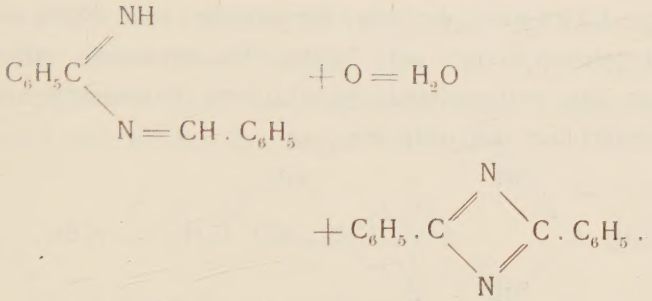
erhalten, das von Hepp und Spiess[2] beschrieben worden ist.

Bei der Reaktion von Benzaldehyd auf Benzamidin erhielt derselbe Chemiker zwei Substanzen, eine bei 175° und eine bei 231° schmelzende Verbindung. Die niedrig schmelzende hielt er für ein dimolukulares Benzonitril



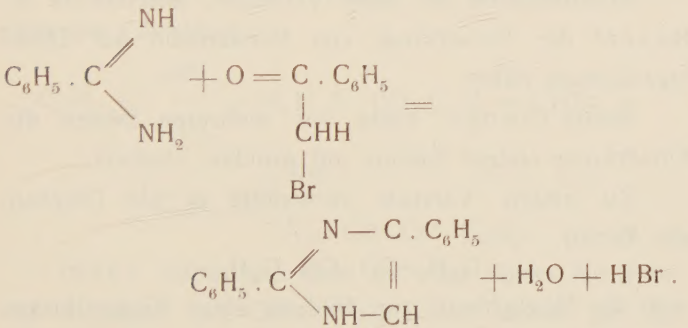
entstanden aus Benzal-Benzamidin durch Oxydation des Luftsauerstoffs:

[2] Ber. IX (1876) 1427.



F. Kunckell[3] untersuchte die Reaktion desselben Amidins auf ω-Monohalogenketone. Ihm gelang es, auf diese Weise eine Reihe substituierter Imidazole darzustellen.

Die Reaktion verläuft hierbei nach folgender Gleichung:

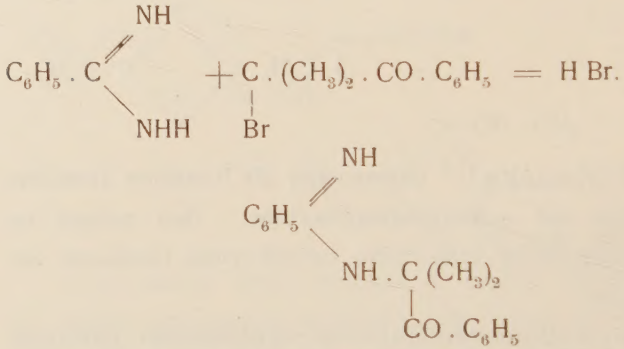


Dass die Reaktion nur so vor sich gegangen ist, ist einwandsfrei bewiesen.[4] Das erhaltene Produkt verhält sich wie ein Imidazol, es bildet ein Silbersalz; es muss also ein Stickstoffatom mit einem Wasserstoffatom verbunden sein.

---

[3]) Ber. XXXIV, (1901) 637.
[4]) Ber. XXXIV, (1901) 639.

Laudon,[5] der die Einwirkung von Brom-isopropylphenylketon auf Benzamidin studierte, erhielt nur das entsprechende substituierte Benzamidin, ein Ringschluss trat nicht ein:



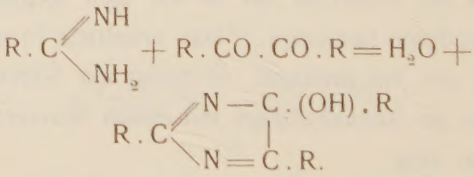
Anschliessend an diese Versuche, untersuchte R. Bauer[6] die Einwirkung von Benzamidin auf Dihalogenketone näher.

Schon Pinner[7] hatte vor mehreren Jahren die Einwirkung einiger Ketone auf Amidine studiert.

Zu einem Versuch verwandte er ein Diketon, das Benzil

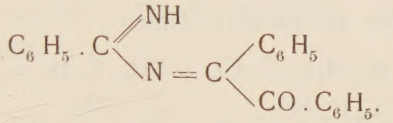
$$G_6H_5 . CO . CO . C_6H_5,$$

weil die Möglichkeit zur Bildung eines Ringschlusses nach folgender Gleichung vorlag:



[5]) Inaug. Diss. Rostock 1901.
[6]) Inaug. Diss. Rostock 1902.
[7]) Pinner, Die Imidoäther, S. 176.

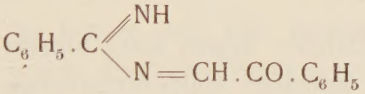
Wie Pinner jedoch nachwies, bleibt die Reaktion in der ersten Phase stehen, und man erhält unter Wasseraustritt als Kondensationsprodukt zwischen Benzil und Amidin, das Benzil-Benzamidin:



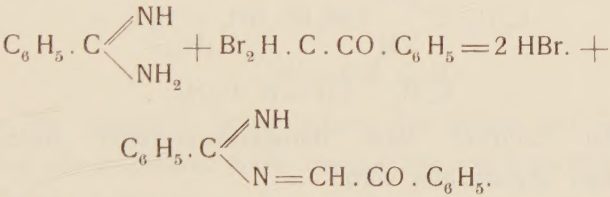
Durch Einwirkung von Dibromacetophenon:

$$C_6H_5 . CO . CH Br_2$$

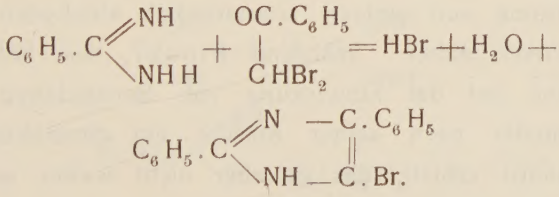
auf Benzamidin erhielt Bauer eine Verbindung von der Zusammensetzung



nach der Gleichung:



Jener nahm an, dass sich bei dieser Reaktion, weil Halogen und Carbonylsauerstoff locker (an das Kohlenstoffatom) gebunden sind, eine Ringbildung in Form eines halogensubstituirten Imidazols vollziehen könne nach folgender Gleichung:



Dies war jedoch nicht der Fall. Die Imidgruppe des Amidins blieb stets unangegriffen, was durch Bildung eines Silbersalzes bewiesen wurde.

Die Reaktion verlief vielmehr ähnlich wie die von Ketonchloriden auf primäre Amine:

$$(C_6H_5)_2 . C . Cl_2 + NH_2 . C_6H_5 =$$

$$\begin{matrix} C_6H_5 \\ C_6H_5 \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup C = N - C_6H_5 + 2\,HCl,$$

bei denen unter Abspaltung von 2 Molekülen Salzsäure eine doppelte Bindung zwischen Kohlenstoff und Stickstoff eintritt.

Auch Aldehyde zeigen diese Eigenschaft bei Einwirkung von primären Amidoverbindungen:

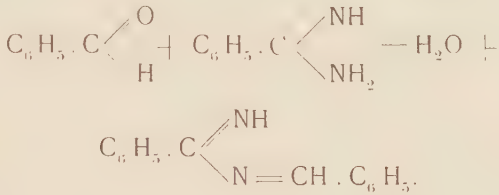
$$C_6H_5 . C\begin{matrix} \diagup\!\!\diagup O \\ \diagdown H \end{matrix} + C_6H_5 . NH_2 = H_2O +$$

$$C_6H_5 - CH = N . C_6H_5,$$

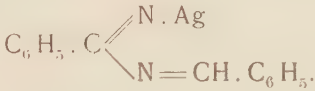
wobei natürlich kein Halogenwasserstoff, sondern Wasser abgespalten wird.

Nachdem Bauer nachgewiesen hatte, dass die Reaktion der Dihalogenketone mit Benzamidin nach Art der Ketonchloride verläuft, anderseits aber, wie oben gesagt, auch Aldehyde unter Austritt von Wasser eine ähnliche Reaktion zeigen, so untersuchte er auch die Einwirkung von einigen aromatischen Aldehyden auf Benzamidin näher. Während Pinner, wie anfangs erwähnt, bei der Einwirkung von Benzaldehyd auf Benzamidin nach seiner Ansicht ein dimolekulares Benzonitril erhielt, das er aber nicht weiter unter-

suchte, obwohl er bei den ausgeführten Analysen stets zuviel Wasserstoff fand, gelangte Bauer, indem er die Reaktion Pinner's in geringer Abänderung wiederholte, leicht nach kurzer Zeit zu dem gewünschten Benzal-Benzamidin, dessen Reaktion nach folgender Formel verläuft:



Dass dieser Körper nur das Benzal-Benzamidin sein konnte, wurde durch die Bildung des Silbersalzes bewiesen:

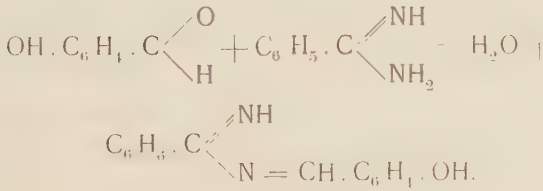


Als schwache Base lieferte der Körper mit Salzsäure ein salzsaures Salz, desgleichen mit Platinchlorid ein Chloroplatinat.

Leichter als Benzaldehyd wirkt Salicylaldehyd auf Benzamidin ein, sodass Bauer das

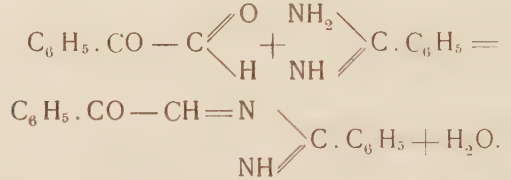
o-Oxy-benzalbenzamidin

erhielt:



Noch lebhafter als die Einwirkung von Benzaldehyd und Salicylaldehyd gestaltet sich die Reaktion zwischen Benzoylformaldehyd

mit Benzamidin, wonach es scheint, dass eine elektronegative Gruppe, mit der Aldehydgruppe in Bindung stehend, die Reaktion fördert:



Letztere Reaktion ist um so interessanter, da hierbei die gleiche Verbindung wie bei der Einwirkung von Dibromacetophenon auf Benzamidin erhalten wurde.

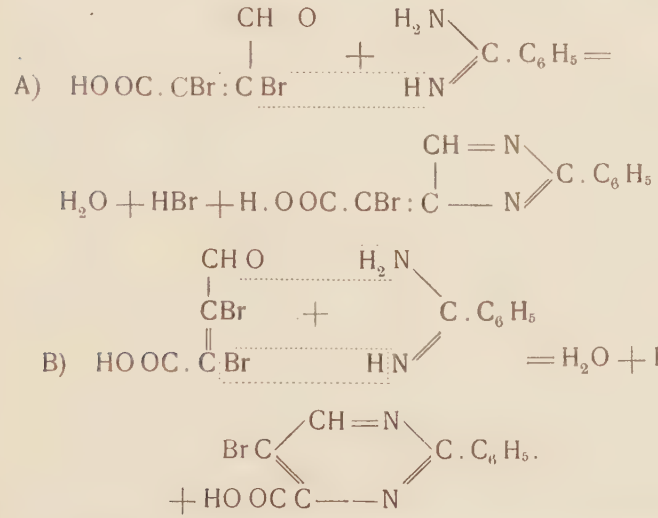
Auch Chloracetaldehyd wurde damals schon mit Benzamidin behandelt, jedoch ohne Erfolg.

Als leicht zugängliche, halogensubstituierte Aldehyde brachte ich nunmehr die von Schmelz und Beilstein[9]) entdeckte Mucobrom- und Mucochlorsäure mit Benzamidin in Reaktion. Schon beim Zusammengiessen der Lösungen genannter Substanzen erwärmt sich die ganze Masse.

Ich erhielt bei der Einwirkung dieser beiden Körper sehr günstige Resulte; alle ausgeführten Reaktionen gelangen meistens glatt und ohne grosse Schwierigkeiten. Da die Mucobromsäure, mit der ich grösstenteils, wegen ihrer leichteren Darstellungsweise arbeitete,

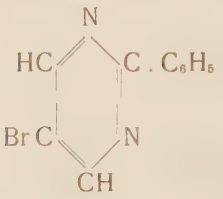
[9]) Ann. d. Chemie, Suppl. III. 276.

neben der Aldehydgruppe noch zwei an benachbarte Kohlenstoffatome gebundene, bewegliche Bromatome enthält, konnte die Reaktion unter Ringbildung auf zwei verschiedene Weisen verlaufen, wie folgende Formeln beweisen:



Nach Gleichung a) wäre ein Fünfring entstanden und nach b) ein Pyrimidinderivat. Die Umsetzung vollzog sich nur nach b), und ich erhielt so eine Brompyrimidincarbonsäure, in der sowohl das Bromatom leicht zu ersetzen ist (z. B. durch Amid) als auch durch Abspaltung von Kohlensäure sich Bromphenylpyrimidin und zwar das

2-Phenyl-5-brom-pyrimidin



bildet.

Letzeres gewinnt dadurch besonderes Interesse, da ein 2-Phenyl-6chlorpyrimidin bekannt ist, und ich somit eine der letzteren fast analoge Verbindung erhalten hatte.

Die wichtigsten Pyrimidinverbindungen sind im Lehrbuch der organischen Chemie von Roscoe und Schorlemmer (Band 7, S. 812) angeführt.

Ein 2-Phenyl-6-oxypyrimidin

$$C_4H_2.(C_6H_5).(OH)N_2$$

wurde von Pinner[10] durch Kohlendioxydabspaltung aus der entsprechenden α-Carbonsäure[11]

$$C_4H.(C_6H_5).(CO\,OH).(OH)N_2$$

in Form kleiner prismatischer Krystalle (aus Wasser) erhalten, die sich sehr wenig in kaltem, ziemlich schwer in heissem Wasser und auch in Alkohol schwer lösten. Der Körper wird leicht von Säuren und Alkalien aufgenommen und schmilzt bei 199° ohne Zersetzung.

Ein anderes 2-Phenyl-6-oxypyrimidin

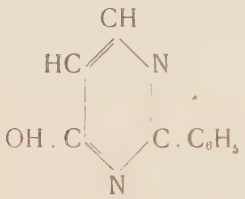
[10]) Ber. XXII (1889) 2616.
[11]) Roxoe und Schorlemann, 7, 816.

entsteht nach den Angaben von Ruhemann und Hemmy[12] auch durch Kohlendioxydabspaltung aus der 2-Phenyl-6-oxypyrimidin-5-carbonsäure[13]

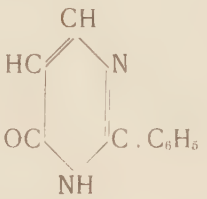
$$C_4H_2O.(C_6H_5)(CO\,OH)N_2.$$

Jene Chemiker halten dieses Phenyloxypyrimidin, trotz der abweichenden Eigenschaften, mit dem obigen isomeren Körper von Pinner für identisch.

Es ist aber nicht ausgeschlossen, dass hier Isomerie vorliegt im Sinne der Formeln:



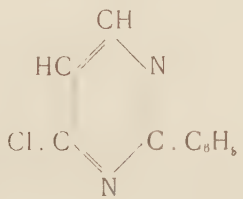
Phenyloxypyrimidin nach Pinner.



Phenyloxypyrimidin nach Ruhemann und Hemmy.

und dass letzteres also ein pyrazolonartiges Gebilde, ein wahres Pyrimidon, darstellt.

Durch Einwirkung von Phosphorpentachlorid geht nun die Verbindung von Ruhmemann und Hemmy in ein 2-Phenyl-6-chlorpyrimidin über, welchem die Konstitution:

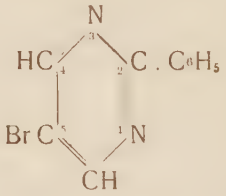


[12]) Ber. XXX, (1897) 1491, 2027.
[13]) Ber. XXX, (1897) 821.

zuerteilt wird. Nach Pinner's Angaben besitzt das entsprechende Phenylmethylchlorpyrimidin keine basischen Eigenschaften und das Phenylchlorpyrimidin gleichfalls nicht, das von verdünnter Salzsäure nicht aufgenommen wird. Jedoch löst sich dasselbe bei gewöhnlicher Temperatur leicht in der konzentrierten Säure; allein auf Zusatz von Wasser zu der sauren Lösung wird das Phenylchlorpyrimidin wieder abgeschieden. Unzweifelhaft besteht das gechlorte Pyrimidin in der chlorwasserstoffsauren Lösung als Salz, welches jedoch durch Wasser in seine Komponenten zerlegt wird.

Genau dasselbe Verhalten zeigte das von mir dargestellte

2-Phenyl-5 brompyrimidin



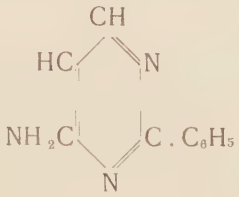
das ebenfalls durch Kohlendioxydabspaltung aus der

2-Phenyl-5-brompyrimidin-6-carbonsäure

erhalten wurde.

Dasselbe war leicht in warmem Alkohol, garnicht in Wasser löslich. In konzentrierter Salzsäure löste es sich, allerdings erst beim Kochen, auf; auf Zusatz von Wasser schied es sich wieder aus; desgleichen wurde auf die oben beschriebene Weise das Platindoppelsalz dargestellt.

Ruhemann und Hemmy stellten ferner aus ihrem 2-Phenyl-6-chlorpyrimidin ein 2-Phenyl-6-aminopyrimidin



dar, indem sie durch etwa zehnstündiges Erhitzen im geschlossenen Rohr auf 150° alkoholisches Ammoniak auf das Chlorpyrimidin einwirken liessen. Das erhaltene Produkt wurde nach Verjagen des Alkohols mit Wasser gewaschen und, wegen seiner Schwerlöslichkeit in letzterem, aus Alkohol umkrystallisiert. Sie erhielten so farblose, derbe Nadeln.

Bei Bestimmung des Schmelzpunktes stiessen sie auf ein eigentümliches Verhalten der Amidoverbindung. Bei 120° zerfloss die ganze Masse im Kapillarrohr, es trat gleichzeitig im Innern der Substanz Dampfbildung ein, wodurch ein Teil derselben nach oben gepresst wurde, wo er wieder erstarrte; der untere Teil schmolz dann bei weiterem Erhitzen glatt bei 138—139°. Ihre Annahme, dass dies Verhalten durch Vorhandensein von Krystallwasser in der Substanz bedingt sein könnte, bestätigte sich durch die von ihnen ausgeführten Untersuchungen vollkommen, indem sie nachwiesen, dass ihr Amidopyrimidin mit $^1/_2$ Molekül Wasser krystallisierte.

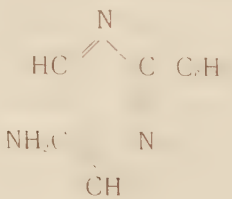
Dies Verhalten überraschte sie umsomehr, als Pinner bei seinem Phenylmethylaminopyrimidin ein

analoges Verhalten nicht beobachtet zu haben scheint.

Auch von mir wurde nun ein 2-Phenyl-5-aminopyrimidin dargestellt, jedoch konnte ich trotz verschiedener Versuche auf die oben angegebene Weise nicht dazu gelangen, da das Bromatom bedeutend fester an das betreffende Kohlenstoffatom gebunden war. Ich erhielt bei der Einwirkung des Ammoniaks stets das 2-Phenyl-5-brompyrimidin zurück.

Stellt man jedoch durch Einwirkung von Ammoniak auf die 2-Phenyl-5-brompyrimidin-6-carbonsäure zuerst die 2-Phenyl-5-aminopyrimidin-6-carbonsäure dar, so kommt man durch Kohlendioxydabspaltung leicht zu dem gewünschten Resultat, indem sich nun das

2-Phenyl-5-aminopyrimidin



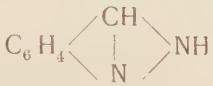
gebildet hat.

Die im experimentellen Teil näher beschriebene Verbindung ist eine ausgesgrochene Base; sie reagiert alkalisch, löst sich leicht in verdünnten Säuren und bildet ein Platindoppelsalz.

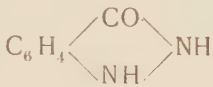
Versuche, durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf die 2-Phenyl-5-brompyrimidin-6-carbonsäure ein Indazolderivat zu erhalten, schlugen fehl, obwohl das Bromatom in der Säure, wie ich durch Darstellung

der 2-Phenyl-5-amidopyrimidin-6-carbonsäure nachwies, sehr reaktionsfähig ist.

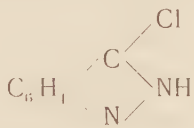
E. Fischer und O. Seuffert[14] stellten das Indazol



aus dem o-Hydrazinobenzoësäureanhydrid.



durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid und nachheriger Reduktion des entstandenen Chlorindazols



mittelst nascierenden Wasserstoffs dar.

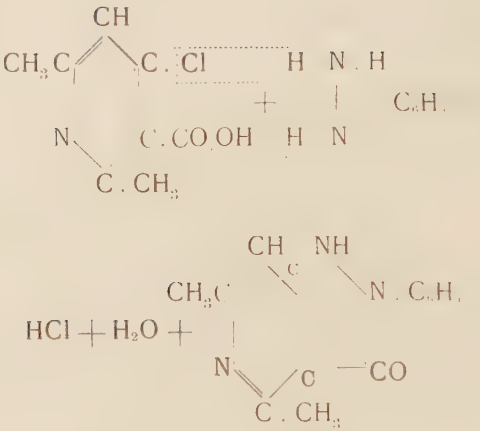
Eine dem Anhydrid der o-Hydrazinobenzoësäure analog zusammengesetzte Verbindung ist von A. Michaelis und R. Hanisch[15] durch Einwirkung von Phenylhydrazin auf

4-Chlor-2,6-dimethyl-nicotinsäure,

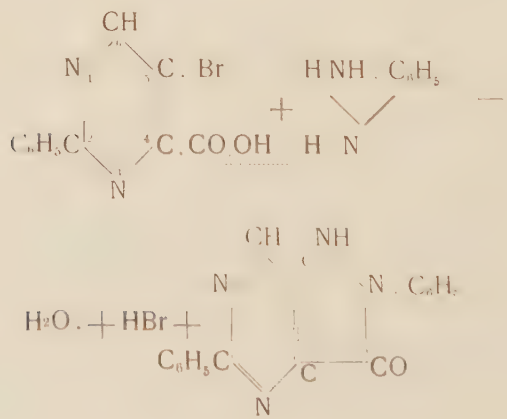
dessen Chloratom, wie nachgewiesen, gleichfalls sehr reaktionsfähig ist, nach folgender Gleichung erhalten worden

---

[14]) Ber. XXXIV, 1, 795.
[15]) Ber. XXXV, 2315.



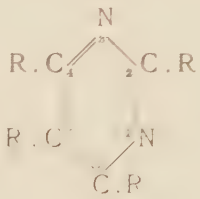
Diese Verbindung gab gleichfalls durch Einwirkung von Phosphoroxychlorid das entsprechende Chlorindazol, das sich durch Reduktion in das reine Indazolderivat überführen liess. Hiernach hätte also die Reaktion von Phenylhydrazin auf meine 2-Phenyl-5-brompyrimidin-6-carbonsäure ganz analog verlaufen können, nach folgender Gleichung:



Ich erhielt jedoch bei letzterer Reaktion nie einheitliche Verbindungen.

Da die Reaktionen des Benzamidins mit der Mucochlorsäure ganz analog denen der Mucobromsäure verlaufen, so wurden von diesen Verbindungen nur die wichtigsten dargestellt, zumal da die Darstellung der Mucochlorsäure mit grösseren Schwierigkeiten verbunden ist.

Ich benenne die im experimentellen Teil angeführten Pyrimidinderivate nach folgendem Schema:



Experimenteller Teil.

A. Pyrimidin-brom-derivate.

Darstellung der Mucobromsäure.

Die Mucobromsäure wurde nach der von Beilstein[1] angegebenen Vorschrift dargestellt, indem zu einer wässerigen Lösung von Brenzschleimsäure Brom aus einem Tropftrichter unter Kühlung allmählich zugegeben wurde und zwar solange, bis die ziemlich lebhafte Reaktion aufhörte, und Brom im Überschuss vorhanden war. Man digeriert darauf einige Zeit auf dem Wasserbade und dampft die Lösung ein. Aus letzterer scheiden sich dann beim Erkalten prachtvoll glänzende Krystallblätter aus, die, nochmals aus heissem Wasser umkrystallisiert, rein weiss erhalten werden. Die Reaktion verläuft nach folgender Gleichung:

$$C_5H_4O_3 + 2H_2O + 8Br = C_4H_2Br_2O_3 + CO_2 + 6HBr.$$

Die Mucobromsäure ist schwer in kaltem, leicht in heissem Wasser und Alkohol löslich, der Schmelzpunkt liegt bei 120°.

[1]) Ann. d. Chemie. Suppl. III, 276.

Benzamidinsalz
der 2-Phenyl-5-brompyrimidin-6-carbonsäure.

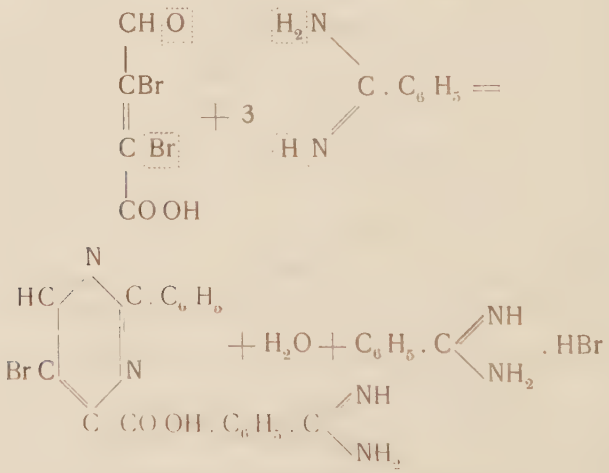
7 g salzsaures Benzamidin wurden in wenig warmem Wasser gelöst, die Base mit konzentrierter Natronlauge ausgeschieden und mit Chloroform geschüttelt; alsdann wurde die Lösung mittelst Scheidetrichters von der Natronlauge getrennt. Zu der über Ätzkali getrockneten Lösung des Benzamidins wurden 5 g pulverisierte Mucobromsäure gebracht.

Die Mischung nahm sehr bald eine rosarote Färbung an, wobei gleichzeitig geringe Temperaturerhöhung zu konstatieren war. Nach kurzem Erwärmen schied sich eine gelb-rötliche breiige Krystallmasse aus. Nachdem zur Vervollständigung der Reaktion die ganze Masse noch etwa drei Stunden stehen geblieben war, wurde vom Chloroform abgesaugt, die letzten Spuren desselben durch Trocknen an der Luft entfernt und mit warmem Wasser ausgewaschen, um das entstandende bromwasserstoffsaure Benzamidin und noch Spuren von unveränderter Mucobromsäure zu entfernen.

Die rotbraune Masse wurde in viel heissem Wasser gelöst und längere Zeit mit Tierkohle am Rückflusskühler gekocht. Aus dem blassgelb gefärbten Filtrat schieden sich beim Erkalten kleine weisse Nadeln ab, die nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert wurden, und die nach dem Trocknen auf Ton bei 228° schmolzen.

Eine grössere Ausbeute erhält man, wenn man statt Erhitzens am Rückflusskühler das Gemisch etwa drei bis vier Stunden sich selbst überlässt, wobei die sich bildenden Krystalle viel reiner bleiben, und ausserdem nicht so viel harzige Produkte entstehen.

Es ist noch zu bemerken, dass die Abscheidung der Krystallkrusten nur in ziemlich konzentrierter Chloroformlösung erfolgte, bei zuviel Chloroform dauerte es äusserst lange, ehe sich Krystalle bildeten, auch war dann die Ausbeute eine viel geringere. Man erhält nach letzterer Arbeitsweise etwa drei Gramm des reinen Salzes. Der Verlauf der Reaktion lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:



Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1250 g

Gefundene CO_2 = 0,2490 g

Gefundenes H_2O = 0,0477 g

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1345 g
reduz. Barom. Stand = 761 mm
Temperatur = 16°
Gefundener N = 15,3 ccm

Brombestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1065 g
Gefundenes Br = 0,0215 g

Berechnet:		Gefunden:
für $C_{18}H_{15}N_4O_2Br$	=	236 Mol. Gew.
20,0% Br		20,1% Br
14,0% N		13,9% N
54,1% C		54,3% C
3,8% H		4,2% H
7,1% O		

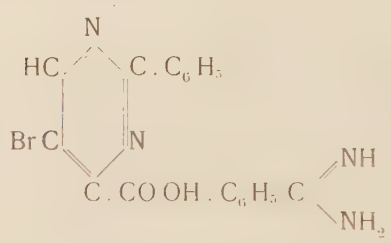
Das Salz ist schwer löslich in Wasser und Äther, leicht in warmem Alkohol.

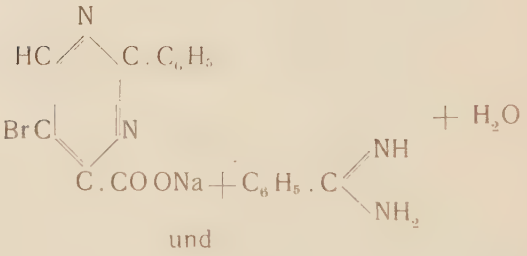
2 Phenyl-5-brompyrimidin-6-carbonsäure.

Löst man die oben beschriebene Substanz in verdünnter Natronlauge unter geringer Erwärmung auf und säuert darauf mit Salzsäure schwach an, so scheidet sich sofort ein weisser, äusserst voluminöser, pulveriger Niederschlag ab. Nach dem Abfiltrieren wurde die Substanz aus verdünntem Alkohol umkrystalisiert und so in kleinen weissen Nadeln erhalten, die nach dem Trocknen auf Ton bei 159° schmolzen. Die Verbindung

reagiert sauer und löst sich in Laugen und Ammoniak. Es war auf diese Weise unter Abspaltung des Benzamidins die reine 2-Phenyl-5-brompyrimidin-6-carbonsäure enstanden.

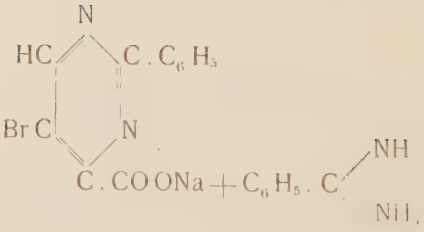
A.

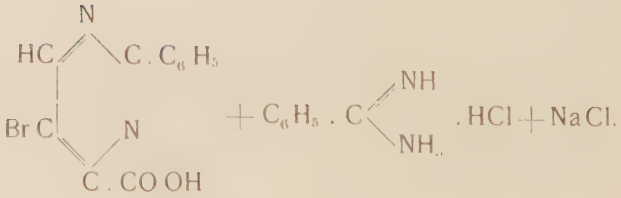




und

B.





Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1139 g
Gefundene CO_2 = 0,2001 g
Gefundenes H_2O = 0,0302 g

Brombestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1153 g
Gefundenes Ag Br = 0,0777 g

Stückstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,0998 g
Gefundene ccm N = 8,6 ccm
reduc. Barometerstand = 788 mm
Temperatur = 15°

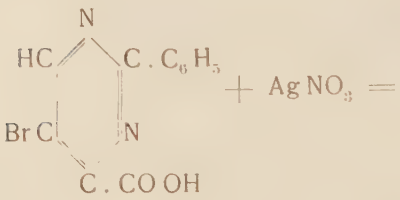
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11} H_7 N_2 O_2 Br$. =	279 Mol. Gew.
47,3 % C	47,7 % C
2,5 % H	2,9 % H
10,0 % N	9,8 % N
28,7 % Br	29,6 % Br
11,5 % O	

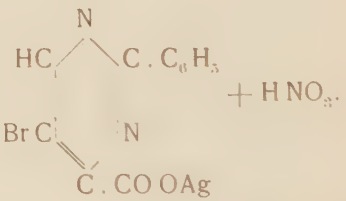
Die Verbindung zeigt alle Reaktionen einer reinen Säure, indem sie, wie schon gesagt. sich in allen Alkalien löst und Salze bildet. Dieselbe ist schwer löslich in heissem Wasser, leichter in warmem Alkohol, kaum löslich in Äther.

Silbersalz der Säure.

Das Salz erhält man, indem man die Säure in Alkohol löst und zu dieser Lösung ammoniakalische Silbernitratlösung im Überschuss zugibt. Da sich jedoch

das Silbersalz im vorhandenen Alkohol leicht auflöst, so dampft man zweckmässig die Lösung bis zur Trockene ein und löst den Rückstand in heissem Wasser auf; aus dem Filtrat scheidet sich dann beim Erkalten der Lösung das Salz als weisses, amorphes Pulver aus. Dasselbe schmilzt bei 232° und ist, wie alle Silbersalze, leicht zersetzlich.





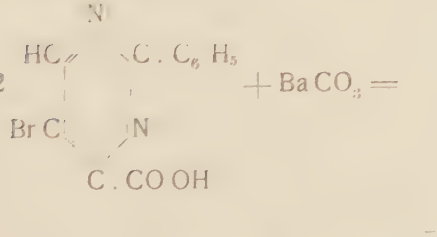
Die entstehende Salpetersäure wird durch das im Überschuss vorhandene Ammoniak abgesättigt. Verschiedene Silberbestimmungen ergaben stets zu wenig Silber, was wohl auf die leichte Zersetzlichkeit des Salsez zurückzuführen ist.

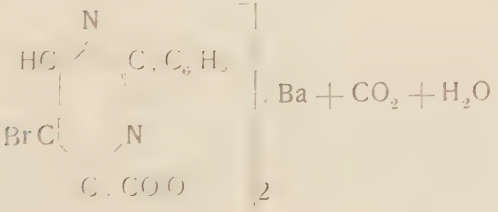
Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11}H_6N_2O_2BrAg$ = 386 Mol. Gew.	
28 % Ag	25,2 % 24,5 % 24,74 % } Ag

Baryumsalz der Säure.

Dieses Salz wurde erhalten, indem ich eine wässerige Lösung der Säure längere Zeit mit in Wasser aufgeschlämmtem Baryumkarbonat kochte. Aus dem Filtrat schieden sich nach dem Eindampfen und Erkalten der Lösung, die neutrale Reaktion zeigt, prachtvolle, weissglänzende, ungefähr 2—3 cm lange Nadeln aus die sich zu kleinen Büscheln zusammenfügten.

Das Salz ist unschmelzbar, in heissem Wasser löslich, sehr schwer in Alkohol, garnicht in Äther. Aus der wasserigen Lösung scheidet sich auf Zusatz von verdünnter Schwefelsäure bei längerem Erhitzen schwefelsaures Baryum aus. Filtriert man vom abgeschiedenen Baryumsulfat ab, so erhält man aus dem Filtrat nach längerem Stehen die Säure zurück, die sich dann in langen, weissen, an Glaswolle erinnernde Fäden ausscheidet.





Baryumbestimmung:

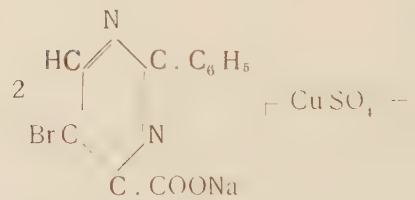
Angewandte Substanz = 0,2546 g

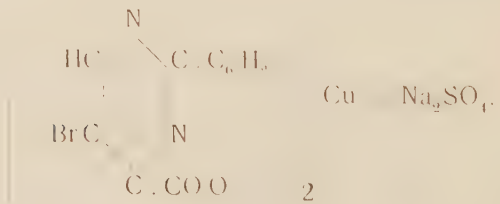
Gefundenes Ba SO_4 = 0,0836 g

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{22} H_{12} N_4 O_4 Br_2 Ba$	= 693 Mol. Gew.
19,76 % Ba	19,33 % Ba.

Kupfersalz der Säure.

Ein Kupfersalz erhält man, indem man die Säure mit Wasser aufnimmt und nur soviel Natronlauge zusetzt, dass die Lösung eben alkalisch reagiert. Setzt man darauf Kupfersulfatlösung hinzu, so scheidet sich das Kupfersalz als blassgrünes, amorphes, voluminöses Pulver aus. Dasselbe ist ebenfalls unschmelzbar und in den gebräuchlichen Lösungsmitteln unlöslich.





Bei einem Versuch das Kupfer durch Glühen als Oxyd zu bestimmen, verpuffte die Substanz. —

Ein Nitrierversuch der Säure schlug fehl, da stets, auch nach längerem Erhitzen mit rauchender Salpetersäure, beim Eingiessen der Lösung in kaltes Wasser die Säure von 159° zurück erhalten wurde.

Einwirkung von Brom auf die 2-Phenyl-5-brompyrimidin-6-carbonsäure.

Erhitzt man die Säure mit einer Lösung von Brom in Chloroform ungefähr zwölf Stunden auf 100—110° im geschlossenen Rohr, so wird ein Wasserstoffatom durch Brom ersetzt.

Das Reaktionsprodukt stellte nach dem Öffnen des Rohres eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit dar, ferner war beim Öffnen deutlich das Entweichen von Bromwasserstoffsäure wahrzunehmen. Die Chloroformlösung wurde abgedampft und der Rückstand wiederholt aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Die Substanz schmilzt bei 146°.

Brombestimmung:

Angewandte Substanz = 9,1698 g

Gefundenes Ag Br = 0,1780 g

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{11} H_6 N_2 O_2 Br_2$ = 358 Mol. Gew.	
44,56 % Br	44,50 % Br

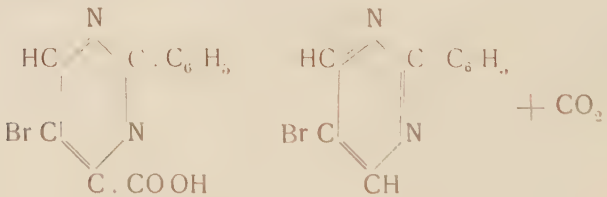
Die Stellung des eingetretenen Bromatomes habe ich nicht nachgewiesen.

Das 2-Phenyl-5-brompyrimidin.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes der Phenylbrompyrimidincarbonsäure war zu bemerken, das bei 160° Zersetzung der Säure eintrat unter Abspaltung von Kohlendioxyd.

Leicht und quantitativ geht die Zersetzung durch Erhitzen der Säure im Ölbade auf 165—170° von statten, indem das 2-Phenyl-5 brompyrimidin entsteht.

Man erhitzt die Säure am besten in einem grösseren Reagensrohr etwa eine halbe Stunde lang im Ölbade auf die oben angegebene Temperatur, lässt darauf erkalten und erhält so eine krystallinische, glasige Masse, die sich leicht in warmem Alkohol auflöst, in Wasser und Äther aber unlöslich ist. Man krystallisiert aus ersterem wiederholt um und erhält dann schöne, weisse, derbe Krystalle, die bei 104° schmelzen.



Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1297 g
Gefundene CO_2 = 0,2412 g
Gefundenes H_2O = 0,0410 g

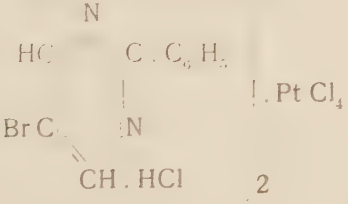
Brombestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1522 g
Gefundenes Ag Br = 0,1215 g

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{10}H_7N_2Br$ = 235 Mol. Gew.	
51,06 % C	50,73 % C
3,0 " " H	3,46 " " H
11,92 % N	
34,04 % Br	33,96 % Br

Das Pyrimidinderivat ist eine sehr beständige Substanz in welcher, das Bromatom bedeutend fester gehalten wird, als in der Säure, aus der es hergestellt ist. Ausserdem besitzt es, obwohl es rotes Lakmuspapier nicht bläut, etwas basischen Charakter, da es sich bei längerem kochen mit starker Salzsäure in dieser löst. Es scheint sich hier ein salzsaures Salz zu bilden, das jedoch nicht beständig ist und sich auf Zusatz von Wasser wieder zersetzt unter Bildung von Salzsäure und des ursprünglichen Pyrimidins.

Ein Platindoppelsalz



bildet sich wie folgt:

Man löst das Pyrimidin in heisser konzentrierter Salzäure auf und setzt eine konzentrierte salzsaure Platinchloridlösung in geringem Überschuss zu.

Beim Erkalten scheiden sich aus der salzsauren Lösung sehr schöne, rote Krystallnadeln aus, die bei

Siedetemperatur der Schwefelsäure noch nicht schmolzen; bei etwa 200° ging die rote Farbe in eine blassgelbe über.

Platinbestimmung:

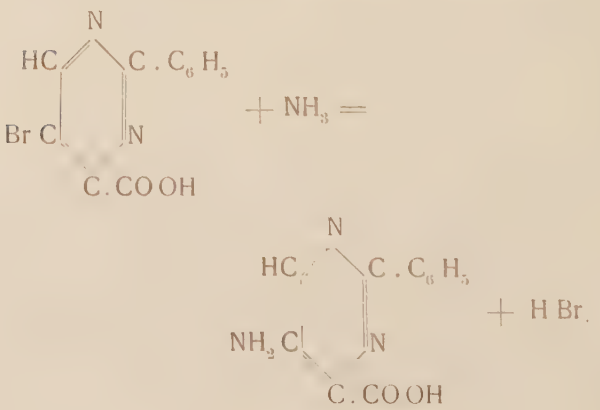
Angewandte Substanz = 0,1049 g
Gefundenes Platin = 0,0231 g

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{20}H_{16}N_4Br_2Cl_6Pt$ = 880 Mol. Gew.	
22,16 % Pf.	22,02 % Pf.

2-Phenyl-5 amino-pyrimidin-6-carbonsäure

Wie schon in der Einleitung bemerkt, ist das Bromatom der Phenylbrompyrimidincarbonsäure nur locker an das Kohlenstoffatom gebunden.

Erhitzt man nämlich die Säure mit konzentriertem Ammoniak im zugeschmolzenen Rohr zwölf Stunden lang auf 180° - 200°, so wird das Bromatom vollends eliminiert und nicht, wie zuerst angenommen wurde, das Amid der Säure gebildet; sondern es entsteht die 2-Phenyl-5-amino-pyrimidin-6-carbonsäure:



Es ist zu empfehlen, bei dieser Reaktion nur jedesmal geringe Mengen, etwa 1 g Säure und 5 ccm Ammoniak, anzuwenden, ferner nicht allzu kurze Bombenröhren zu benutzen, da im andern Fall die letzteren stets durch den hohen Druck zertrümmert werden.

Nach dem Erkalten enthält das Bombenrohr eine weiche, gelbe, krystallinische Masse. Beim Ausspülen des Rohres mit Wasser geht der grösste Teil der Masse in Lösung, während geringe Mengen blassgelber Krystallblättchen auch beim Erwärmen der Mischung ungelöst bleiben. Von diesen wird abfiltriert und das gelbgefärbte Filtrat mit verdünnter Salpetersäure angesäuert. Hierbei scheidet sich ein voluminöses, gelbes Pulver aus, das sowohl in heissem Wasser, wie in Alkohol und Äter löslich ist. Aus Wasser krystallisierte die Verbindung in hellgelben, feinen Nädelchen, aus Alkohol in derberen, dunkleren Krystallen. Der Schmelzpunkt lag bei 196°.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1257 g
Gefundene CO_2 = 0,2835 g
Gefundenes H_2O = 0,0562 g

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,0974 g
Gefundene ccm N = 16,3 ccm
reduz. Barometerstand = 758 mm
Temperatur = 17°.

Berechnet:		Gefunden:
für $C_{11}H_9N_3O_2$	=	215 Mol. Gew.
61,6% C		61,5% C
4,2% H		4,9% H
19,6% N		19,4% N.
14,8% O		

Der oben genannte gelbe unlösliche Rückstand wies ebenfalls keine Halogenreaktion auf, es konnte sich demnach, wie zuerst angenommen wurde, nicht das Amid der Phenylbrompyrimidincarbonsäure gleichzeitig mit der Aminosäure gebildet haben, wohl aber entweder das Amid der Aminosäure oder das Ammoniumsalz derselben. Es war nur das Letztere der Fall, denn das Salz, das nach öfterem Umkrystallisieren aus Alkohol und Trocknen auf Ton goldgelbe Blättchen darstellte, liess sich, wie alle Ammoniumsalze, sublimieren, ohne sich zu zersetzen wobei es sich an den Wandungen eines über die Sublimierschale gestülpten Becherglases in äusserst feinen, leichten Nädelchen ansetzte. Ferner wurde bei einer Stickstoffbestimmung der für das Ammoniumsalz berechnete Stickstoffgehalt gefunden.

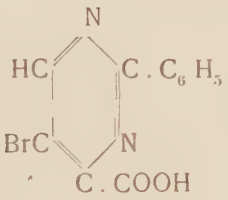
Das Salz schmilzt bei 236°.

Stickstoffbestimmung:

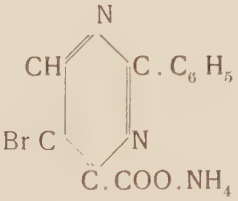
Angewandte Substanz	= 0,1606 g
Gefundene ccm N	= 33,2 ccm
reduz. Barometerstand	= 759 mm
Temperatur	= 14°.

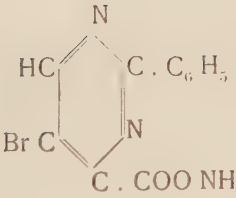
Berechnet:		Gefunden:
für $C_{11}H_{12}N_4O_2$	=	232 Mol. Gew.
24,13% N		24,35% N.

Im ganzen sind also zur Bildung der Aminosäure, des Ammoniumsalzes derselben, sowie für Aufnahme der entstehenden Bromwasserstoffsäure drei Moleküle Ammoniak für ein Molekül Phenylbrompyridincarbonsäure nötig.

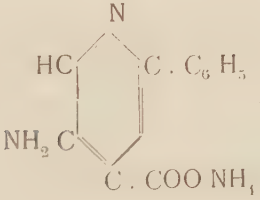


+ NH_3 =



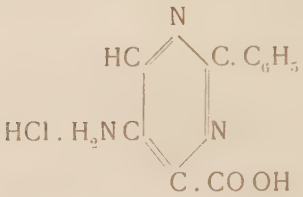


+ 2 NH_3 =



+ NH_4 Br.

Salzsaures Salz der 2-Phenyl-5-aminopyrimidin-6-carbonsäure.



Dasselbe entsteht, indem man in eine durch längeres Kochen mit wasserfreiem Äter am Rückflusskühler erhaltene äterische Lösung der Aminosäure trockne gasförmige Salzsäure einleitet. Es scheidet sich hierbei sofort ein zitronengelber Niederschlag aus. Nachdem das Einleiten noch etwa eine Viertelstunde lang fortgesetzt ist, filtriert man ab und trocknet nach Absaugen vollends auf Ton. Das so erhaltene amorphe Salz schmilzt bei 183° und zerseizt sich beim Schütteln mit Wasser oder beim Kochen mit Alkohol, liess sich aber nicht krystallinisch erhalten.

Chlorbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1247 g
Gefundenes AgCl = 0,0670 g

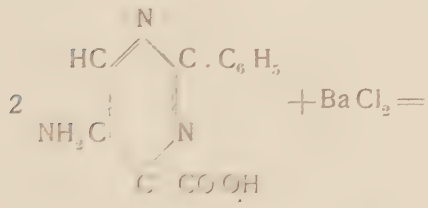
Berechnet:		Gefunden:
für $C_{11}H_{10}N_3O_2Cl$	=	251,5 Mol. Gew.
14,1% Cl.		13,3% Cl.

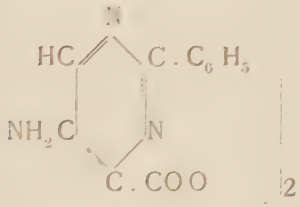
Baryumsalz der 2-Phenyl-5-aminopyrimidin-6-carbonsäure.

Löst man die Aminosäure in heissem ammoniakhaltigen Wasser auf und fügt eine ammoniakalische

Chlorbaryumlösung hinzu, so scheiden sich nach längerem Stehen aus der erkalteten Lösung schöne, gelbe Nadeln ab, die nach dem Trocknen auf Ton unschmelzbar sind und sich leicht in heissem Wasser, fast garnicht in Alkohol lösen.

Das Salz reagiert neutral; am Platindraht zeigt es die charakteristische Baryumflamme.





Ba + 2HCl.

Baryumbestimmungen:

I. Angewandte Substanz = 0,3783 g
Gefundenees $BaSO_4$ = 0,1244 g
II. Angewandte Substanz = 0,4998 g
Gefundenes $BaSO_4$ = 0,1643 g

Berechnet:		Gefunden:	
für $C_{22}H_{10}O_4N_2Ba$	=	565 Mol. Gew.	
		I.	II.
24,24 % Ba		19,27 %	19,32 % Ba.

Rein konnte ich das Salz nicht erhalten.

B. Pyrimidin-chlor-derivate.

Darstellung der Mucochlorsäure.

Die Mucochlorsäure wurde nach der von Bennett und H. B. Hill[1] beschriebenen Weise dargestellt, indem in eine wässerige Lösung von Brenzschleimsäure Chlor bis zur völligen Sättigung eingeleitet wurde, wobei darauf zu achten ist, dass die Temperatur bei 0° konstant bleibt. Nach völliger Sättigung der Flüssigkeit erhitzt man zum Sieden, kühlt wieder ab, leitet von neuem Chlor ein und fährt so fort, bis eine reichliche Ausscheidung von Mucochlorsäure beim Abkühlen erfolgt. Die auf diese Weise erhaltene Säure krystallisiert in schönen rhombischen Blättchen, deren Schmelzpunkt bei 125° liegt. Die Reaktion geht, wie bei der Mucobromsäure, nach folgender Gleichung vor sich:

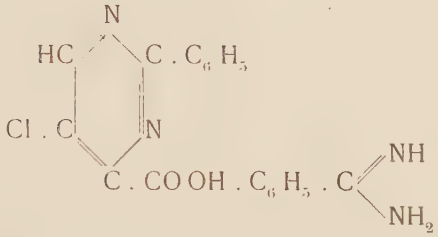
$$C_5H_4O_3 + 2\,H_2O + 8\,Cl = C_4H_2O_3Cl_2 + CO_2 + 6\,HCl.$$

Die Säure ist ebenfalls leicht in Äter, Alkohol und heissem Wasser löslich, schwerer in kaltem Wasser und Chloroform.

Bei der Einwirkung von Mucochlorsäure anf Benzamidin erhält man die der Mucobromsäure entsprechenden Pyrimidin-chlor-derivate. Alle ausgeführten Reaktionen verliefen bei dieser Säure genau so, wie bei der oben beschriebenen.

[1]) Ber. IX, 655.

Das 2-Phenyl-5-chlor-pyrimidin-6-carbonsaure Benzamidin



krystallisiert aus Wasser in kleinen weissen Nadeln, desgleichen aus Alkohol, die bei 230—231° schmelzen.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1080 g
Gefundene CO_2 = 0,2402 g
Gefundenes H_2O = 0,0438 g

Chlorbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1228 g
Gefundenes Ag Cl = 0,0505 g

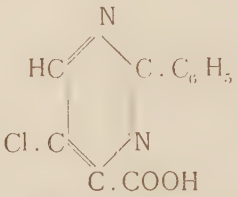
Berechnet:		Gefunden:
für $C_{18}H_{19}N_4O_2Cl$	=	374,5 Mol. Gew.
60,9% C		60,7% C
4,2% H		4,4% H
10,0% Cl		10,2% Cl.
9,1% O		

Auch dieses Salz wird durch Natronlauge leicht zersetzt. Aus der alkalischen Lösung scheidet sich nach dem Ansäuern mit verdünnter Salpetersäure die freie

2-Phenyl-5-chlor-pyrimidin-6-carbonsäure

in weissen, voluminösen Flocken aus, die nach dem

Umkrystallisieren aus Alkohol und Trocknen auf Ton feine weisse Krystalle darstellt. Die Säure schmilzt bei 164°, ist leicht löslich in heissem Alkohol, schwerer in kochendem Wasser.



Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1003 g
Gefundene CO_2 = 0,2052 g
Gefundenes H_2O = 0,0301 g

Stickstoffbestimmung:

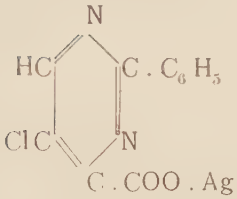
Angewandte Substanz = 0,1440 g
Gefundene ccm N = 14,5 ccm
reduz. Barometerstand = 760 mm
Temperatur = 16°.

Chlorbestimmung:

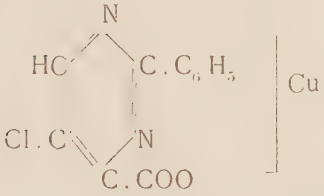
Angewandte Substanz = 0,1701 g
Gefundenes Ag Cl = 0,1034 g

Berechnet:		Gefunden:
für $C_{11}H_7N_2O_2Cl$	=	234,5 Mol. Gew.
56,3% C		55,8% C
3,0% H		3,3% H
11,94% N		11,74% N
15,15% Cl		15,0% Cl.
13,6% O		

Das Silbersalz



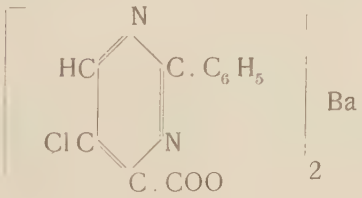
und **das Kupfersalz**



der gechlorten Säure wurde ebenfalls genau wie die beiden entsprechenden Salze der Bromsäure dargestellt. Ersteres war in ein weisses, letzteres ein blassgrünes, amorphes Pulver, die sich beide nicht krystallisieren liessen und unschmelzbar waren.

Das Baryumsalz

wurde gleichfalls auf oben angegebene Weise dargestellt. Es ist in heissem Wasser löslich und krystallisiert daraus in langen weissen Nadeln; dasselbe ist ebenfalls unschmelzbar.



Baryumbestimmung:

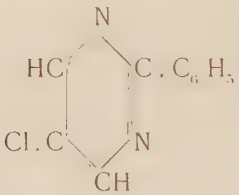
Angewandte Substanz = 0,1577 g

Gefundenes $BaSO_4$ = 0,0602 g

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{22}H_{12}N_4O_4Cl_2Ba$ =	604 Mol. Gew.
22,68% Ba	22,59% Ba.

Durch $^1/_2$ stündiges Erhitzen der Phenylchlorpyrimidincarbonsäure auf 170° im Ölbade wurde ebenfalls Kohlendioxyd abgespalten und so das bei 96° schmelzende

2-Phenyl-5-chlorpyrimidin



in reicher Ausbeute erhalten. Dasselbe krystallisierte aus Alkohol in sehr schönen derben Würfeln. In Wasser ist es unlöslich.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1085 g

Gefundene CO_2 = 0,2490 g

Gefundenes H_2O = 0,0346 g

Chlorbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1294 g

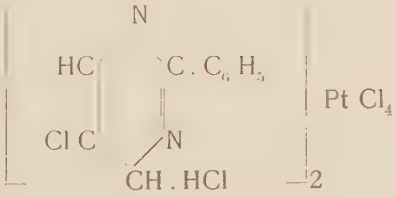
Gefundenes Ag Cl = 0,0968 g

Berechnet:		Gefunden:
für $C_{10}H_7N_2Cl$	=	190,5 Mol. Gew.
63,0% C		62,6% C
3,7% H		3,5% H
18,6% Cl		18,5% Cl.

Auch dieses Chlorpyrimidin hat etwas basischen Charakter, da es sich in heisser konzentrierter Salzsäure löst und sich ferner das entsprechende

Platindoppelsalz

darstellen lässt. Letzteres krystallisiert aus der heissen mit Platinchloridlösung versetzten stark salzsauren Lösung beim Erkalten in schönen roten Krystallen aus, die ebenfalls bei Siedetemperatur der Schwefelsäure noch nicht schmelzen.



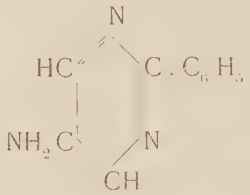
Platinbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1342 g
Gefundenes Pt = 0,0328 g

Berechnet:		Gefunden:
für $C_{20}H_{10}N_4Cl_8Pt$	=	791 Mol. Gew.
24,65% Pt		24,44% Pt.

2-Phenyl-5-aminopyrimidin

Erhitzt man die Phenyl-5-aminopyrimidin-6-carbonsäure etwa $^1/_2$ Stunde lang im Ölbade auf 200°, so entweicht — gleichfalls, wie bei der Bromsäure, Kohlendioxyd, und man erhält auf diese Weise ein reines Amin, das 2 Phenyl-5-aminopyrimidin von ausgesprochenem basischen Charakter.



Es färbt rotes Lackmuspapier blau, löst sich äusserst leicht in verdünnten Säuren und bildet Salze. Es ist eine zähflüssige, braune Masse, die nach längerem Stehen oder nach Reiben mit einem Glasstab fest wird.

Das Amin löst sich leicht in den üblichen Lösungsmitteln. In Wasser ist es jedoch nicht löslich, sondern schwimmt, auch beim Kochen, als Öltröpfchen oben auf demselben. Lässt man jedoch dasselbe mit dem Wasser etwa 24 Stunden, vielleicht auch noch länger, stehen, so scheiden sich prachtvolle, gelbglänzende, äusserst feine und voluminöse Krystallnadeln ab, die sich zu kleinen Pyramiden zusammenfügen.

Dieselben schmelzen nach dem Trocknen bei 58-59°.

Kohlenwasserstoffbestimmung:

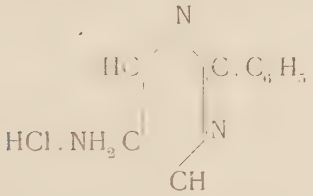
Angewandte Substanz = 0,1154 g
Gefundene C_2O = 0,2976 g
Gefundenes H_2O = 0,0582 g

Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1124 g
Gefundene ccm N = 25,5 ccm
reduz. Barometerstand = 766 mm
Temperatur = 13,5°.

Berechnet:		Gefunden:
für $C_{10}H_9N_3$	=	171 Mol. Gew.
70,17% C		70,28% C
5,26% H		5,61% H
24,56% N		24,87% N.

Salzsaures Salz des 2-Phenyl- 5 aminopyrimidins.



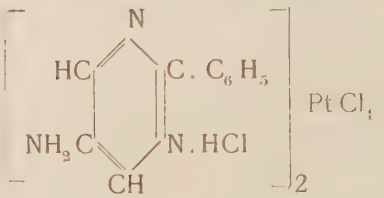
Leitet man in die ätherische Lösung des Amins trockne gasförmige Salzsäure ein, so scheidet sich aus derselben nach kurzer Zeit ein gelblicher, voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Absaugen und Trocknen auf Ton ein braungelbes, amorphes Pulver darstellt, das bei 208° schmilzt. Dasselbe zersetzte sich bei Krystallisierversuchen aus Wasser oder Alkohol.

Chlorbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1106 g
Gefundenes Ag Cl = 0,0776 g

Berechnet:		Gefunden:
für $C_{10}H_{10}N_3Cl$	=	207,5 Mol. Gew.
17,11% Cl		17,35% Cl.

Platindoppelsalz des Amins.



Fügt man zu einer alkoholischen Lösung des Amins eine genügende Menge Platinchloridlösung, so scheidet sich ein rotgelbes, amorphes Pulver aus, das sich beim Kochen löst und dann beim Erkalten der Lösung in sehr schönen Krystallen von derselben Farbe ausscheidet. Das Salz schmilzt bei 206°.

Platinbestimmung:

Angewandte Substanz = 0,1513 g
Gefundenes Pt = 0,0357 „

Berechnet:	Gefunden:
für $C_{20} H_{20} N_6 Cl_6 Pt$ = 752 Mol. Gew.	
25,93% Pt	23,59%

Da zu wenig Platin bei der Analyse gefunden wurde, lag es nahe, dass das Salz Krystallwasser enthalten konnte; eine diesbezügliche Analyse bestätigte diese Annahme.

Krystallwasserbestimmung des Platinsalzes:

Angewandte Substanz = 0,1016 g
Gefundenes H_2O = 0,0088 „
Dies entspricht = 8,66% H_2O.

Das Salz krystallisiert demnach mit 4 Molekülen Wasser, da nach der Berechnung bei Annahme von

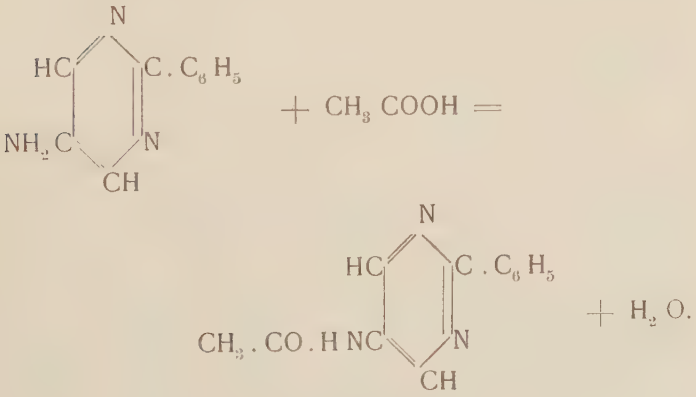
4 Molekülen Wasser 8,74% H_2O im Platinsalz enthalten sind. Das Molekular-Gewicht ist dann = 824.

2-Phenyl-5-acetaminopyrimidin.

Die Verbindung wird erhalten, indem man nach Vorschrift zur Darstellung des Acetanilids verfährt. Eine Krystallisation des Amins aus Wasser ist bei dieser Reaktion nicht erst erforderlich, man kann sofort das dickflüssige, ölige Produkt anwenden.

Man kocht das Amin etwa 4—5 Stunden lang mit Eisessig am Rückflusskühler und giesst dann die Lösung in kaltes Wasser. Nach einiger Zeit, schneller beim Schütteln, scheiden sich gelblich weisse Krystalle in Form von feinen Blättchen aus, die nach Kochen mit Wasser unter Zusatz von etwas Tierkohle mit glänzend weisser Farbe sich aus der wässerigen Lösung beim Erkalten abscheiden. Das Acetylderivat schmilzt bei 206°.

Die Reaktion verläuft nach folgender Formel:



Stickstoffbestimmung:

Angewandte Substanz	= 0,1352 g
Gefundene ccm N	= 23,0 ccm
reduz. Barometerstand	= 768 mm
Temperatur	= 12°

Berechnet:		Gefunden:
für $C_{12} H_{11} N_3 O$	=	213 Mol. Gew.
19,72% N		20,05% N.

Wie schon anfangs erwähnt, ist das Bromatom des Phenylbrompyrimidins bedeutend fester an das entsprechende Kohlenstoff-Atom gebunden, als wie in der Säure, aus der es hergestellt ist. Dies wurde bewiesen bei einem Versuche aus dem Phenylbrompyrimidin durch Einwirken von konzentrierten Ammoniak, ebenfalls das oben beschriebene Phenyl-amino-pyrimidin herzustellen. Selbst bei einer 24 stündigen Einwirkung im Bombenrohr konnte das Bromatom nicht elimimiert werden, sondern stets wurde das ursprüngliche Brompyrimidin zurückerhalten.

Versuche, durch Einwirkung von Anilin auf die Phenylbrompyrimidincarbonsäure das betreffende Anilid zu erhalten, schlugen fehl.

Beim Erhitzen der beiden Substanzen zwölf Stunden hindurch im Bombenofen auf 100°- -110° bildete sich allerdings eine schwarzbraune Flüssigkeit, aus der dunkelbraune Blättchen auskrystallisierten; es stellte sich aber heraus, dass dieselben, nachdem sie durch häufiges Umkrystallisieren aus Alkohol unter Zusatz von etwas Tierkohle in rein weisser Farbe erhalten waren, mit dem Phenylbrompyrimidin identisch waren,

da sie denselben Schmelzpunkt von 104° aufwiesen und verschiedene Halogenbestimmungen stets einen Gehalt von 34,0% Brom lieferten. Es hatte sich also unter dem Einfluss des Anilins nur Kohlendioxyd abgespalten. Dasselbe war der Fall bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Säure: weder durch Einwirken der molekularen Mengen in ätherischer Lösung aufeinander, noch durch längeres Erhitzen des Gemisches, mit einem Ueberschuss an Phenylhydrazin, am Steigrohr im Ölbade auf 150°, noch durch 12stündiges Erwärmen des Gemisches unter Zusatz von etwas Äter im Schiessrohr auf 110°—120° führten zum gewünschten Ziel. Im zweiten Fall, also beim Erwärmen am Steigrohr, trat sofort beim Hinzufügen des Phenylhydrazins zur Säure deutlich wahrnehmbare Erhitzung des Gemisches auf, und die Säure ging durch das längere Erwärmen am Steigrohr in Lösung. Nach dem Erkalten schieden sich aus letzterer beim Ansäuern mit verdünnter Essigsäure braungelbe Blättchen und hellere Flocken aus. Die Blättchen waren weder in Wasser, noch in verdünnten Säuren, noch in Alkalien löslich, während die erwähnten Flocken sich in allen drei Lösungsmitteln beim Kochen auflösten.

Das Gemisch wurde mit Wasser gekocht und dann vom Unlöslichen abfiltriert. Das Filtrat wurde mit etwas Tierkohle und Alkohol versetzt und einige Zeit am Rückflusskühler gekocht. Darauf wurde von der Tierkohle abfiltriert und erkalten lassen. Aus der Lösung hatten sich dann nach einigen Stunden sehr schöne, gelbgrüne, lange Krystallfäden ausgeschieden,

die nach dem Trocknen auf Ton bei 205—206° schmolzen. Die Substanz war äusserst leicht und voluminös, etwa an Eisenchloridwatte erinnernd. Am glühenden Kupferdraht zeigten sie Halogenreaktion; eine Bromanalyse ergab 7,73% Brom.

Die Verbindung konnte demnach weder das Hydrazinsalz, noch das Hydrazid der Säure sein, da beide bedeutend mehr Brom enthalten, ersteres 20,67%, letzteres 21,7% Br.

Die Bildung eines Indazol-Derivates, wie ich in der Einleitung angegeben habe, konnte also, da noch Halogenreaktion stattfand, ebenfalls nicht eingetreten sein.

Der oben genannte ganz unlösliche Rückstand von gelbbrauner Farbe wurde gleichfalls in Alkohol gelöst und mit Tierkohle gekocht. Aus dem Filtrat schieden sich nach dem Erkalten feine weisse Blättchen ab, die starke Halogenreaktion zeigten und bei 103°--104° schmolzen.

Bei einer Halogenbestimmung wurden wiederum 34% Brom gefunden, eine Stickstoff-Bestimmung ergab 12,12% N. Es hatte sich in diesem Falle unter Einfluss des Phenylhydrazins die CO_2 Gruppe abgespalten und sich das Phenylbrompyrimidin gebildet.

Ein Versuch, die Amino-Gruppe in der Phenylaminopyrimidinkarbonsäure zu acetylieren, schlug ebenfalls fehl. Selbst durch 12stündiges Kochen der Säure mit Eisessig am Rückflusskühler konnte das Acetylderivat nicht erhalten werden. Die Säure, die allerdings in Lösung gegangen war, krystallisierte stets wieder aus dem Eisessig beim Erkalten aus, dasselbe war der Fall, als ich die Lösung in kaltes Wasser goss.

Vorliegende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der Universität Rostock auf Anregung des Herrn Privatdozenten Dr. F. Kunckell ausgeführt.

Meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor Dr. A. Michaelis und Herrn Privatdozent Dr. F. Kunckell auch an dieser Stelle meinen verbindlichsten Dank auszusprechen für die liebenswürdige Unterstützung und die wertvollen Ratschläge, die mir während meiner Arbeit in so reichem Masse zu teil wurden, ist mir eine angenehme Pflicht.